



## Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM)

Referenslaboratoriet för tätortsluft

2010-02-10

### Referenslaboratoriets rekommendation angående certifiering

- Mätmetod:** Mätning av kväveoxider med kemiluminescensanalysator enligt SS-EN 14211.
- Instrumentbeteckning:** Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser.
- Ämne/parameter:** Kvävedioxid, NO<sub>2</sub> och kväveoxid, NO.
- Tillverkare:** Thermo Fisher Scientific, USA.
- Ansökan från:** OmniProcess AB, Solna
- Användningsområde:** Mätning av kvävedioxid och kväveoxid i utomhusluft för övervakning av miljö kvalitetsnormen.
- Mätområde:** NO: 0 – 1 000 ppb (parts per biljon, 10<sup>-9</sup>).  
NO<sub>2</sub>: 0 – 250 ppb.
- Anmärkningar:** Testresultaten baseras på de genomförda mätningarna av TÜV, Köln 2005 och analysatorer med mjukvara från version V01.04.15 (från serienummer 42i-PTR-01).
- Underlagsrapporter:** TÜV Köln, Report Number: 936/21203248/C, dated 05/01/06 och MCERTS certifikat Sira MC 070093/03, issued 24 June 2009.
- Rekommendationer:** Med de angivna rapporterna som underlag bedömer referenslaboratoriet att instrumentet "*Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser med mjukvara från version V01.04.15 (från serienummer 42i-PTR-01)*" tillverkad av Thermo Fisher Scientific, USA uppfyller kraven i referensmetoden SS-EN 14211:2005 för mätning av NO och NO<sub>2</sub> och kraven på mätosäkerhet i EG-direktivet 2008/50/EG, bilaga I.

---

Postadress: ITM  
Stockholms universitet  
106 91 STOCKHOLM

Telefon: 08 - 674 70 00  
Telefax: 08 - 674 73 25  
Hemsida: [www.itm.su.se/reflab/](http://www.itm.su.se/reflab/)



Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM)  
Referenslaboratoriet för tätortsluft

## Bilaga till

### Referenslaboratoriets bedömning angående certifiering av kemiluminescensanalysatorn "Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser" tillverkad av Thermo Fisher Scientific och som mäter enligt referensmetoden för kväveoxider (SS-EN 14211)

#### **Bakgrund:**

OmniProcess AB har 2010-01-15 ansökt hos Naturvårdsverket att kemiluminescensinstrumentet "Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser" tillverkad av Thermo Fisher Scientific, USA skall rekommenderas för mätning enligt referensmetoden SS-EN 14211:2005 för kväveoxider.

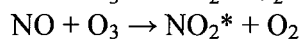
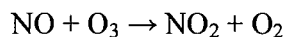
Som underlag för ansökan har bifogats:

TÜV Köln, Report Number: 936/21203248/C, dated 05/01/06.

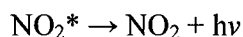
Detta dokument är underlag för typgodkännande i Tyskland och UK.

#### **Mätmetod:**

Kemiluminescensprincipen för att mäta NO<sub>x</sub> baseras på följande reaktioner mellan kväveoxid och ozon:



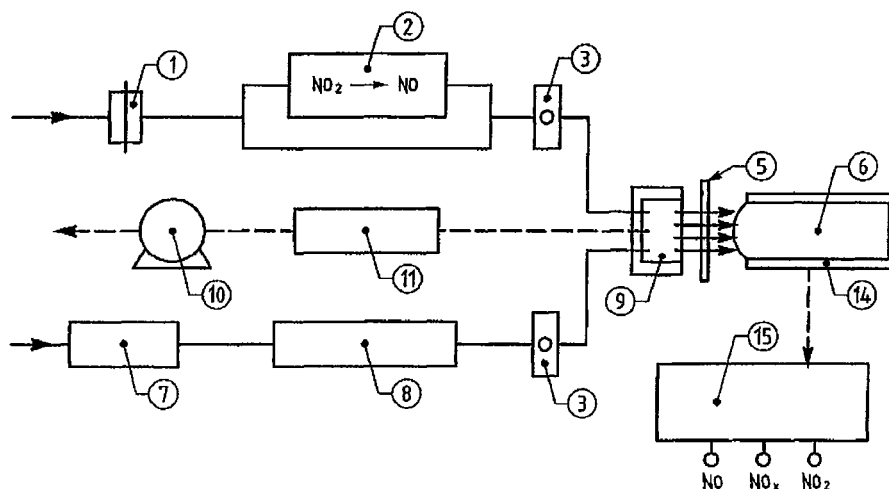
En del av den NO<sub>2</sub> som bildas vid reaktionen mellan NO och O<sub>3</sub> befinner sig i exciterat tillstånd, NO<sub>2</sub>\*. Vid återgång till grundtillståndet kan dessa molekyler avge ljus, vars intensitet beror på innehållet av NO i provgasen och påverkas av trycket samt närvaron av andra gaser.



I en kemiluminescensanalysator provtas gas genom en provgasledning och tillförs med konstant flöde till analysatorns reaktionskammare, där gasen blandas med ett överskott av ozon och mängden NO bestäms. Den emitterade strålningen (kemiluminescens) är proportionell mot mängden NO i provgasen. Den emitterade strålningen filtreras med hjälp av ett selektivt optiskt filter och omvandlas till en elektrisk signal med hjälp av en fotomultiplikator.

För bestämning av mängden kvävedioxid tillförs provgasen via en konverter i vilken kvävedioxiden reduceras till kväveoxid och analyseras på samma sätt som beskrivits ovan. Den elektriska signalen som erhålls från fotomultiplikatorn är proportionell mot summan av koncentrationerna av kvävedioxid och kväveoxid. Mängden kvävedioxid beräknas ur skillnaden mellan denna koncentration och den som erhålls för endast kväveoxid i provet (då provgasen inte har passerat genom konvertern).

Instrumentet Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser från Thermo Fisher Scientific är utrustat med en mätkammare och en fotomultiplikator vilket innebär att NO och NO<sub>x</sub> bestäms växekvis, se Figur 1 nedan.



#### Key

- 1 Particle filter
- 2 Converter
- 3 Flow rate controller
- 5 Optical filter
- 6 Photo multiplier tube
- 7 Drier
- 8 Ozone generator
- 9 Reaction chamber
- 10 Sampling pump
- 11 Ozone filter
- 14 Refrigerated housing
- 15 Controls NO-NO<sub>x</sub> cycling

Figur 1: Principskiss för instrument med en mätkammare och en fotomultiplikator (från SS-EN 14211:2005).

#### Testprogram:

För gasanalyser som skall användas för kontroll av miljö kvalitetsnormer enligt EU-direktivet gäller att de skall uppfylla de prestandakrav som anges i referensmetoden. För kväveoxider är det SS-EN 14211:2005 "Utomhusluft – Standardmetod för mätning av koncentrationen av kvävedioxid och kväveoxid med kemiluminescens". För att uppfylla kraven i standarden behöver en rad tester utföras, dels på laboratorium och dels genom fältmätningar. Dessa tester utförs av laboratorier som är ackrediterade och godkända för sådana kontroller. De kriterier som skall kontrolleras och de krav som ska uppfyllas för att instrumentet uppfyller prestandakraven i direktivet finns angivet i SS-EN 14211:2005.

**Bedömning:**

Referenslaboratoriets bedömning har skett utifrån den insända dokumentationen för användningsområdet kontinuerliga immissionsmätningar av NO<sub>2</sub> i tätortsluft och liknande tillämpningar avseende kontroll av MKN (Miljökvalitetsnormer enligt NFS 2007:7).

Laboratorie- och fälttester av instrumentet Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser från Thermo Fisher Scientific utfördes av TÜV Rheinland Group, Köln, Tyskland enligt standarden SS-EN 14211:2005. Samtidiga parallella mätningar med två analysatorer utfördes. Laboratorietesterna och fältmätningarna från TÜV visar att de krav som finns för konstruktion, utformning och praktisk användbarhet som anges i EN 14211:2005 är uppfyllda för instrumentet Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser från Thermo Fisher Scientific.

Testresultaten från TÜV har använts av MCERTS/Sira för ett engelskt typgodkännande ("PRODUCT CONFORMITY CERTIFICATE"). Av de presenterade resultaten framgår att samtliga kriterier enligt standardens krav var uppfyllda och att också kravet på den utvidgade mätosäkerheten enligt direktivet 2008/50/EG, bilaga I uppfylls. I bilaga A till detta dokument är hela Sira-certifikatet återgivet. I detta dokument är alla testresultat från TÜV-testerna redovisade tillsammans med standardens krav. Också en beskrivning av mätsystemet och mätprincipen ingår.

Med de angivna rapporterna som underlag bedömer referenslaboratoriet att instrumentet Model 42i NO/NO<sub>x</sub> Analyser från Thermo Fisher Scientific uppfyller kraven i referensmetoden SS-EN 14211:2005 för mätning av NO<sub>2</sub>.



ENVIRONMENT  
AGENCY

## PRODUCT CONFORMITY CERTIFICATE

This is to certify that the

***Model 42i NO/NOx Analyser***

manufactured by:

***Thermo Fisher Scientific***

*27 Forge Parkway  
Franklin  
MA 02038  
USA*

has been assessed by Sira Certification Service  
and for the conditions stated on this certificate complies with:

**MCERTS Performance Standards for Continuous Ambient Air  
Quality Monitoring Systems, Version 4 (September 2005)**

Certification Ranges :

NO            0 to 1000 ppb  
NO<sub>2</sub>        0 to 250 ppb

Project No:            674/0216  
Certificate No:        Sira MC 070093/03  
Initial Certification: 10 January 2007  
This Certificate Issued 24 June 2009  
Renewal Date:        09 January 2012

Technical Director

*MCERTS is operated on behalf of the Environment Agency by*

**Sira Certification Service**

12 Acorn Industrial Park, Crayford Road, Crayford  
Dartford, Kent, UK, DA1 4AL

Tel: 01322 520500 Fax: 01322 520501

*This certificate may only be reproduced in its entirety and without change*



ENVIRONMENT  
AGENCY

### Approved Site Application

On the basis of these tests this certificate is valid when the instrument is used on urban air quality and similar applications.

*Any potential user should ensure, in consultation with the manufacturer, that the air monitoring system is suitable for the process on which it will be installed.*

### Basis of Certification

This certification is based on the following Test Report(s) and on Sira's assessment and ongoing surveillance of the product and the manufacturing process:

TÜV Köln            Report Number: 936/21203248/C dated 05/01/06

### Product Certified

The Model 42i NO/NO<sub>x</sub> analyser measuring system consists of the following parts:

- NO<sub>2</sub>-NO converter
- Ozonator
- NO<sub>2</sub>-NO mode solenoid valve
- Reaction chamber
- Photomultiplier tube
- Sample pump

This certificate applies to all instruments fitted with software version V01.04.15 onwards (serial number 42i-PTR-01 onwards).

Certificate No:            Sira MC 070093/03  
This Certificate Issued:    24 June 2009

*This certificate may only be reproduced in its entirety and without change*



ENVIRONMENT  
AGENCY

### Certified Performance

The instrument was evaluated for use under the following conditions:

Ambient Temperature Range: +5<sup>0</sup>C to +40<sup>0</sup>C

Test	Results expressed as % of measured value				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Repeatability at zero					0.21 nmol/mol	<1nmol/mol
Repeatability at hourly limit value					1.21 nmol/mol	<3 nmol/mol
Residual lack of fit at zero					0.48 nmol/mol	<5 nmol/mol
Lack of fit (largest residual from the linear regression line)		1.0				<4%
Sensitivity coefficient to sample gas pressure					0.07 nmol/mol/kPa	<8 nmol/mol/kPa
Sensitivity coefficient to sample gas temperature					0.07 nmol/mol/K	<3 nmol/mol/K
Sensitivity coefficient to surrounding air temperature					Zero: 0.10 nmol/mol/K Span: 0.39 nmol/mol/K	<3nmol/mol/K  <3 nmol/mol/K
Sensitivity coefficient to electrical supply voltage					0.02 nmol/mol/V	<0.3 nmol/mol/V
Converter efficiency					98.0%	>95%
Interference by H <sub>2</sub> O (at concentration of 19 nmol/mol)					1.33 nmol/mol	<5 nmol/mol

Certificate No: Sira MC 070093/03  
This Certificate Issued: 24 June 2009

*This certificate may only be reproduced in its entirety and without change*



**ENVIRONMENT  
AGENCY**

Test	Results expressed as % of measured value				Other results	MCERTS specification
	<0.5	<1	<2	<5		
Interference by NH <sub>3</sub> (at concentration of 200 nmol/mol)					1.00 nmol/mol	<5 nmol/mol
Interference by CO <sub>2</sub> at concentration of 500µmol/mol					2.33 nmol/mol	<5 nmol/mol
Interference by Ozone at concentration of 200 nmol/mol					0.33 nmol/mol	<2 nmol/mol
Averaging effect				2.69		<7%
Short term zero drift (over 12h)					0.4 nmol/mol	<2 nmol/mol
Short term span drift (over 12h)					0.5 nmol/mol	<6 nmol/mol
Response time (rise)					81 s	180 s
Response time (fall)					83 s	180 s
Difference between rise and fall time				3.0		<10%
Reproducibility under field conditions <small>Note 1</small>				3.1		<5% averaged over three month period
Long term zero drift (over 3months) <small>Note 1</small>					1.0 nmol/mol	<5 nmol/mol
Long term span drift (over 3 months) <small>Note 1</small>		0.96			2.4 nmol/mol	<5% of the max of certification range
Period of unattended operation <small>Note 1</small>					3 months	3 months not less than 2 weeks
Availability (data capture) <small>Note 1</small>					98%	>90%
Combined performance characteristic					8.9%	<15%

Note 1: Field test: The field test was performed at an urban site for 4 months.

Certificate No: Sira MC 070093/03  
This Certificate Issued: 24 June 2009

*This certificate may only be reproduced in its entirety and without change*





ENVIRONMENT  
AGENCY

### Description:

The Model 42i operates on the principle that nitric oxide (NO) and ozone (O<sub>3</sub>) react to produce a characteristic luminescence with an intensity linearly proportional to the NO concentration. Specifically, Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) must first be transformed into NO before it can be measured using the chemiluminescent reaction. NO<sub>2</sub> is converted to NO by a molybdenum NO<sub>2</sub>-to-NO converter heated to about 325 °C.

The ambient air sample is drawn into the Model 42i through a particulate filter, a sample permeation dryer, a capillary, and then to the mode solenoid valve. The solenoid valve routes the sample either straight to the reaction chamber (NO mode) or through the NO<sub>2</sub>-to-NO converter and then to the reaction chamber (NO<sub>x</sub> mode).

Dry air passes through a silent discharge ozonator. The ozonator generates the ozone needed for the chemiluminescent reaction. At the reaction chamber, the ozone reacts with the NO in the sample to produce excited NO<sub>2</sub> molecules. A photomultiplier tube (PMT) housed in a thermoelectric cooler detects the luminescence generated during this reaction. The model 42i calculates the NO- NO<sub>2</sub>- and NO<sub>x</sub> concentration.

### General Notes

1. This certificate is based upon the equipment tested. The Manufacturer is responsible for ensuring that on-going production complies with the standard(s) and performance criteria defined in this Certificate. The Manufacturer is required to maintain an approved quality management system controlling the manufacture of the certified product. Both the product and the quality management system shall be subject to regular surveillance according to 'Regulations Applicable to the Holders of Sira Certificates'. The design of the product certified is defined in the Sira Design Schedule for certificate No. Sira MC 070093/03.
2. If certified product is found not to comply, Sira Certification Service should be notified immediately at the address shown on this certificate.
3. The Certification Marks that can be applied to the product or used in publicity material are defined in 'Regulations Applicable to the Holders of Sira Certificates'.
4. This document remains the property of Sira and shall be returned when requested by the company.

Certificate No: Sira MC 070093/03  
This Certificate Issued: 24 June 2009

*This certificate may only be reproduced in its entirety and without change*